

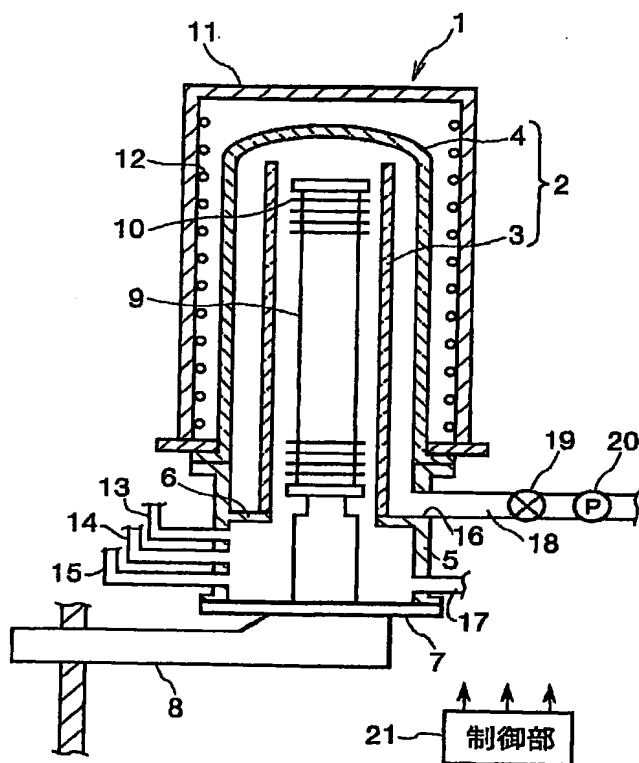


PCT

REMARKS:

- [続葉有]

(54) 発明の名称: 薄膜形成装置の洗浄方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for cleaning a thin-film forming apparatus wherein a thin film is formed on an object to be processed by supplying a process gas into a reaction chamber in which the object is housed. The cleaning method comprises a purging step for purging the inside of the reaction chamber by supplying an activatable nitrogenous gas containing nitrogen into the reaction chamber. The purging step comprises a substep wherein the nitrogenous gas is activated for nitriding the surfaces of members within the reaction chamber.

(57) 要約: 本発明は、被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置を洗浄する方法であって、前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給して、前記反応室内をパージするパージ工程を備える。前記パージ工程は、前記窒素系ガスを活性化させて、前記反応室内の部材の表面を窒化させる工程を有している。



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

薄膜形成装置の洗浄方法

技 術 分 野

本発明は、薄膜形成装置の洗浄方法に関し、詳しくは薄膜形成装置の排気管等の排気系に付着する反応生成物を除去する薄膜形成装置の洗浄方法に関する。

背 景 技 術

半導体装置の製造工程では、CVD (Chemical Vapor Deposition) 等の処理によって、被処理体、例えば半導体ウエハに薄膜を形成することが行われている。このような薄膜形成工程では、例えば、図8に示すような熱処理装置が用いられている。

図8に示す熱処理装置51を用いた薄膜の形成は、以下のようにして行われる。まず、内管52a及び外管52bからなる二重管構造の反応管52を、ヒータ53により所定の温度、例えば760℃、に加熱する。次に、複数枚の半導体ウエハ54を収容するウエハポート55を、反応管52（内管52a）内にロードする。次に、排気ポート56から反応管52内のガスを排出し、反応管52内を所定の圧力、例えば26.5Pa（0.2Torr）に減圧する。反応管52内が所定の圧力に減圧されると、ガス導入管57から内管52a内に処理ガスが供給される。内管52a内に処理ガスが供給されると、処理ガスが熱反応を引き起こし、当該熱反応により生成された反応生成物が半導体ウエハ54の表面に堆積して、半導体ウエハ54の表面に薄膜が形成される。

薄膜形成処理の際に発生する排気ガスは、排気ポート56、排気管58を介して、熱処理装置51の外部に排出される。排気管58には図示しないトラップ、スクラバー等が介設されており、排気ガス中に含まれる反応生成物を取り除くように構成されている。

ところで、薄膜形成処理の際に生成される反応生成物は、半導体ウエハ54の表面だけでなく、例えば、内管52aの内壁等の熱処理装置51の内部表面にも

堆積（付着）してしまう。これらの部材に反応生成物が付着した状態で薄膜形成処理を継続すると、やがて、反応生成物が剥離してパーティクルを発生させてしまう。このパーティクルは、半導体ウエハ 5 4 に付着して、製造される半導体装置の歩留りを低下させ得る。

このため、従来の熱処理装置では、例えば、パーティクルが発生しない程度の回数だけ薄膜形成処理が行われる。その後、ヒータ 5 3 により、熱処理装置 5 1 内が所定の温度に昇温され、当該昇温された熱処理装置 5 1 内に、例えば、フッ素と含ハロゲン酸性ガスとの混合ガス（クリーニングガス）が供給されて、反応管 5 2 の内壁等の熱処理装置 5 1 の内部表面に付着した反応生成物が除去（ドライエッチング）されている（例えば、特開平 3-293726 号公報）。

しかし、熱処理装置 5 1 内に前記クリーニングガスが供給される際、クリーニングガスに含まれるフッ素は、反応管 5 2 内の材料、例えば石英、中に拡散する。その後に熱処理装置 5 1 内に窒素ガスが供給されても、当該フッ素は熱処理装置 5 1 外に排出されにくい。このように反応管 5 2 を構成する石英中にフッ素が拡散された状態で薄膜形成処理が行われると、薄膜形成処理中に反応管 5 2 からフッ素が拡散（外方拡散）し得る。この場合、半導体ウエハ 5 4 上に形成される薄膜中のフッ素濃度が高くなってしまう。

また、反応管 5 2 からフッ素が外方拡散すると、半導体ウエハ 5 4 上に形成される薄膜にフッ素系不純物（例えば、 SiF ）が混入するおそれもある。薄膜にフッ素系不純物が混入すると、製造される半導体装置の歩留りが低下してしまう。

さらに、従来の熱処理装置 5 1 は、高温かつ低圧に維持される反応管 5 2 内で半導体ウエハ 5 4 の表面に反応生成物を堆積させる薄膜形成処理を繰り返し行う。このため、装置内部が定期的に洗浄されても、反応管 5 2 を形成する材料である石英から微量の不純物が放出（発生）され得る。例えば、反応管 5 2 を構成する材料である石英中には、銅等からなる微量の金属汚染物質（金属コンタミ）が含まれていて、この金属コンタミが薄膜形成処理中に反応管 5 2 から外方拡散し得る。このような金属コンタミ等の不純物が半導体ウエハ 5 4 に付着すると、製造される半導体装置の歩留りが低下してしまう。

発 明 の 要 旨

本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、形成される薄膜への不純物の混入を抑制することができる薄膜形成装置、薄膜形成装置の洗浄方法及び薄膜形成方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、薄膜形成処理中においてフッ素、金属汚染物質等の不純物の拡散を抑制することができる薄膜形成装置、薄膜形成装置の洗浄方法及び薄膜形成方法を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、形成される薄膜中のフッ素、金属汚染物質等の不純物の濃度を低く抑制することができる薄膜形成装置、薄膜形成装置の洗浄方法及び薄膜形成方法を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため、この発明の薄膜形成装置の洗浄方法は、被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置を洗浄する方法であって、前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給して、前記反応室内をパージするパージ工程を備え、前記パージ工程は、前記窒素系ガスを活性化させて、前記反応室内の部材の表面を窒化させる工程を有していることを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法である。

本発明によれば、活性化された窒素系ガスにより、反応室内の部材、例えば反応室を構成する部材、の表面が窒化される。このため、反応室内の部材中から不純物が放出され難くなり、薄膜への不純物の混入を抑制することができる。

あるいは、本発明は、被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置を洗浄する方法であって、前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給して、前記反応室内をパージするパージ工程を備え、前記パージ工程は、前記窒素系ガスを活性化させ、前記反応室内の部材中に含まれる金属汚染物質と活性化された前記窒素系ガスとを反応させることによって、前記金属汚染物質を前記部材中から除去する工程を有していることを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法である。

この特徴によれば、活性化された窒素系ガスが、反応室内の部材、例えば反応室を構成する部材、中に含まれる金属汚染物質と反応して、部材中から金属汚染物質が除去される。このため、反応室内の部材中に含まれる金属汚染物質量が低

減され、薄膜形成中における金属汚染物質の拡散が抑制される。従って、形成される薄膜中の金属汚染物質濃度が低減される。さらに、薄膜に不純物が混入し難くなる。

あるいは、本発明は、被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置を洗浄する方法であって、前記反応室内にフッ素を含むクリーニングガスを供給して、前記薄膜形成装置内に付着した付着物を除去する付着物除去工程と、前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給して、前記反応室内をパージするパージ工程と、を備え、前記パージ工程は、前記窒素系ガスを活性化させ、前記付着物除去工程で前記反応室内の部材中に拡散したフッ素と活性化された前記窒素系ガスとを反応させることによって、前記フッ素を前記部材中から除去する工程を有していることを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法である。

この特徴によれば、活性化された窒素系ガスが、反応室内の部材、例えば反応室を構成する部材、中に拡散したフッ素と反応して、部材中からフッ素が除去される。このため、反応室内の部材中に拡散したフッ素量が低減され、薄膜形成中におけるフッ素の拡散が抑制される。従って、形成される薄膜中のフッ素濃度が低減される。さらに、薄膜に不純物が混入し難くなる。

あるいは、本発明は、被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置を洗浄する方法であって、前記反応室内にフッ素を含むクリーニングガスを供給して、前記薄膜形成装置内に付着した付着物を除去する付着物除去工程と、前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給して、前記反応室内をパージするパージ工程と、を備え、前記パージ工程は、前記窒素系ガスを活性化させて、前記反応室内の部材の表面を窒化させる工程を有していることを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法である。

この特徴によれば、活性化された窒素系ガスにより、反応室内の部材、例えば反応室を構成する部材、の表面が窒化される。このため、反応室内の部材中のフッ素が拡散（放出）し難くなり、薄膜形成中におけるフッ素の拡散が抑制される。従って、形成される薄膜中のフッ素濃度が低減される。さらに、薄膜への不純物の混入を抑制することができる。

前記窒素系ガスは、例えば、アンモニア、一酸化二窒素、または、酸化窒素である。

前記パージ工程では、例えば、前記反応室内が $133\text{ Pa} \sim 53.3\text{ kPa}$ に維持される。

前記パージ工程では、例えば、前記窒素系ガスが所定の温度に昇温された前記反応室内に供給されることによって活性化される。好ましくは、前記パージ工程では、前記反応室内が $600^{\circ}\text{C} \sim 1050^{\circ}\text{C}$ に昇温される。

例えば、前記反応室内の部材は、石英で構成されている。

例えば、前記処理ガスは、アンモニアと珪素を含むガスとを含んでおり、前記薄膜は、シリコン窒化膜であり、前記窒素系ガスは、アンモニアである。この場合、例えば、前記珪素を含むガスは、ジクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、モノシラン、ジシラン、テトラクロロシラン、トリクロロシラン、ビスターシャルブチルアミノシラン、あるいは、ヘキサエチルアミノジシランである。

また、本発明は、前記のいずれかの特徴を有する薄膜形成装置の洗浄方法に従って薄膜形成装置を洗浄する洗浄工程と、被処理体を収容する反応室内を所定の温度に昇温し、当該反応室内に処理ガスを供給して前記被処理体に薄膜を形成する成膜工程と、を備えたことを特徴とする薄膜形成方法である。

本発明によれば、反応室内の部材から不純物が放出され難くなり、薄膜への不純物の混入を抑制することができる。

また、本発明は、被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置であって、前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給する窒素系ガス供給手段と、前記窒素系ガスを活性化させる活性化手段と、前記活性化手段を制御して前記窒素系ガスを活性化させて、前記反応室内の部材の表面を窒化させる窒化手段と、を備えたことを特徴とする薄膜形成装置である。

本発明によれば、活性化手段により活性化された窒素系ガスにより、反応室内の部材の表面が窒化される。このため、反応室内の部材中から不純物が放出され難くなり、薄膜への不純物の混入を抑制することができる。

あるいは、本発明は、被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該

被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置であって、前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給する窒素系ガス供給手段と、前記窒素系ガスを活性化させる活性化手段と、前記活性化手段を制御して前記窒素系ガスを活性化させ、前記反応室内の部材中に含まれる金属汚染物質と活性化された前記窒素系ガスとを反応させることによって、前記金属汚染物質を前記部材中から除去する汚染物質除去制御手段と、を備えたことを特徴とする薄膜形成装置である。

この特徴によれば、活性化手段により活性化された窒素系ガスが、反応室内の部材中に含まれる金属汚染物質と反応して、部材中から金属汚染物質が除去される。このため、反応室内の部材中に含まれる金属汚染物質量が低減され、薄膜形成中における金属汚染物質の拡散が抑制される。従って、形成される薄膜中の金属汚染物質濃度が低減される。さらに、薄膜に不純物が混入し難くなる。

あるいは、本発明は、被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置であって、前記反応室内にフッ素を含むクリーニングガスを供給するクリーニングガス供給手段と、前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給する窒素系ガス供給手段と、前記窒素系ガスを活性化させる活性化手段と、前記活性化手段を制御して前記窒素系ガスを活性化させて、前記反応室内の部材中に拡散したフッ素と活性化された前記窒素系ガスとを反応させることによって、前記フッ素を前記部材中から除去するフッ素除去制御手段と、を備えたことを特徴とする薄膜形成装置である。

この特徴によれば、活性化手段により活性化された窒素系ガスが、反応室内の部材中に拡散したフッ素と反応して、部材中からフッ素が除去される。このため、反応室内の部材中に拡散したフッ素量が低減され、薄膜形成中におけるフッ素の拡散が抑制される。従って、形成される薄膜中のフッ素濃度が低減される。さらに、薄膜に不純物が混入し難くなる。

あるいは、本発明は、被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置であって、前記反応室内にフッ素を含むクリーニングガスを供給するクリーニングガス供給手段と、前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給する窒素系ガス供給手段と、前記窒素系ガスを活性化させる活性化手段と、前記活性化手段を制御して前記窒素系ガスを活

性化させて、前記反応室内の部材の表面を窒化させる窒化手段と、を備えたことを特徴とする薄膜形成装置である。

この特徴によれば、活性化手段により活性化された窒素系ガスにより、反応室内の部材の表面が窒化される。このため、反応室内の部材中のフッ素が拡散（放出）し難くなり、薄膜形成中におけるフッ素の拡散が抑制される。従って、形成される薄膜中のフッ素濃度が低減される。さらに、薄膜への不純物の混入を抑制することができる。

前記窒素系ガスは、例えば、アンモニア、一酸化二窒素、または、酸化窒素である。

前記活性化手段は、例えば、加熱手段である。あるいは、前記活性化手段は、プラズマ発生手段である。あるいは、前記活性化手段は、光分解手段である。あるいは、前記活性化手段は、触媒活性化手段である。

前記活性化手段は、前記反応室内を $600^{\circ}\text{C} \sim 1050^{\circ}\text{C}$ に昇温する手段であることが好ましい。

また、薄膜形成装置は、前記反応室内の圧力を $133 \sim 53.3 \text{ kPa}$ に維持する圧力調整手段を更に備えることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施の形態の薄膜形成装置を示す図である。

図2は、本発明の一実施の形態の薄膜形成方法を説明するためのレシピを示した図である。

図3は、本発明の他の実施の形態の薄膜形成方法を説明するためのレシピを示した図である。

図4は、石英チップの深さとフッ素濃度との関係を示すグラフである。

図5は、石英チップの深さと窒素の二次イオン強度との関係を示すグラフである。

図6は、バージガスと銅濃度との関係を示すグラフである。

図7は、本発明の他の実施の形態の薄膜形成装置を示す図である。

図8は、従来の薄膜形成装置を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の一実施の形態にかかる薄膜形成装置の洗浄方法を、図 1 に示すバッチ式縦型熱処理装置 1 を用いて説明する。

図 1 に示すように、熱処理装置 1 は、長手方向が鉛直方向に向けられた略円筒状の反応管 2 を備えている。反応管 2 は、内管 3 と、内管 3 を覆うと共に内管 3 と一定の間隔を有するように形成された有天井の外管 4 とから構成された二重管構造を有する。内管 3 及び外管 4 は、耐熱材料、例えば石英により形成されている。

外管 4 の下方には、筒状に形成されたステンレス鋼（SUS）からなるマニホールド 5 が配置されている。マニホールド 5 は、外管 4 の下端と気密に接続されている。また、内管 3 は、マニホールド 5 の内壁から突出して形成された支持リング 6 に支持されている。

マニホールド 5 の下方には、蓋体 7 が配置されている。蓋体 7 はポートエレベータ 8 により上下動可能に構成されている。ポートエレベータ 8 により蓋体 7 が上昇すると、マニホールド 5 の下方側が閉鎖される。

蓋体 7 には、例えば石英からなるウエハポート 9 が載置される。ウエハポート 9 には、被処理体例えば半導体ウエハ 10 が、鉛直方向に所定の間隔をおいて複数枚収容可能である。

反応管 2 の周囲には、反応管 2 を取り囲むように、断熱体 11 が設けられている。断熱体 11 の内壁面には、例えば抵抗発熱体からなる昇温用ヒータ 12 が設けられている。昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 の内部が所定の温度に昇温され、この結果、半導体ウエハ 10 が所定の温度に加熱されるようになっている。

マニホールド 5 の側面には、処理ガスを導入する複数の処理ガス導入管 13 が挿通されている。なお、図 1 では、処理ガス導入管 13 を一つだけ描いている。処理ガス導入管 13 は、内管 3 内を臨むように、支持リング 6 より下方で挿通されている。

処理ガス導入管 13 は、図示しないマスフローコントローラ等を介して、図示しない所定の処理ガス供給源に接続されている。半導体ウエハ 10 上にシリコン

窒化膜（SiN膜）を形成する場合には、例えば、アンモニア（ NH_3 ）ガス供給源、及び、珪素を含むガス供給源に接続されている。珪素を含むガスは、例えば、ジクロロシラン（ SiH_2Cl_2 : DCS）、ヘキサクロロジシラン（ Si_2Cl_6 ）、モノシラン（ SiH_4 ）、ジシラン（ Si_2H_6 ）、テトラクロロシラン（ SiCl_4 ）、トリクロロシラン（ SiHCl_3 ）、ビスターシャルブチルアミノシラン、ヘキサエチルアミノジシランである。本実施の形態では、DCSガス供給源に接続されている。このため、処理ガス導入管13から所定の流量のアンモニアガス及びDCSガスが内管3内に導入されるようになっている。

また、マニホールド5の側面には、クリーニングガスを導入するクリーニングガス導入管14が挿通されている。なお、図1ではクリーニングガス導入管14を一つだけ描いている。クリーニングガス導入管14は、内管3内を臨むように配設され、クリーニングガス導入管14からクリーニングガスが内管3内に導入されるようになっている。また、クリーニングガス導入管14は、図示しないマスフローコントローラ等を介して、図示しない所定のクリーニングガス供給源、例えば、フッ素ガス供給源、フッ化水素ガス供給源及び窒素ガス供給源に接続されている。

また、マニホールド5の側面には、窒素系ガスを導入する窒素系ガス導入管15が挿通されている。窒素系ガスは、窒素を含み、かつ、励起（活性化）可能なガスであればよく、例えば、アンモニア、一酸化二窒素（ N_2O ）、酸化窒素（ NO ）である。この窒素系ガスにより、熱処理装置1の内部の部材、例えば石英からなる部材、を窒化させることが可能である。

窒素系ガス導入管15は内管3内を臨むように配設されている。また、窒素系ガス導入管15は、図示しないマスフローコントローラ等を介して、図示しないガス供給源に接続されている。このため、窒素系ガスは、図示しないガス供給源から窒素系ガス導入管15を介して内管3内に導入されるようになっている。

マニホールド5の側面には、排出口16も設けられている。排出口16は、支持リング6より上方に設けられており、反応管2内の内管3と外管4との間に形成された空間に連通している。そして、内管3内で発生した排ガス等が、内管3と外管4との間の空間を通過して、排気口16に排気される。また、マニホールド

5の側面の排気口16の下方には、パージガスとしての窒素ガスを供給するパージガス供給管17が挿通されている。

排出口16には、排気管18が気密に接続されている。排気管18には、その上流側から、バルブ19と、真空ポンプ20と、が介設されている。バルブ19は、排気管18の開度を調整して、反応管2内の圧力を所定の圧力に制御する。真空ポンプ20は、排気管18を介して反応管2内のガスを排気すると共に反応管2内の圧力を調整する。

なお、排気管18には、図示しないトラップ、スクラバー等が介設されており、反応管2から排気される排ガスは、無害化された後で熱処理装置1外に排気されるようになっている。

また、ポートエレベータ8、昇温用ヒータ12、処理ガス導入管13、クリーニングガス導入管14、窒素系ガス導入管15、パージガス供給管17、バルブ19、真空ポンプ20には、制御部21が接続されている。制御部21は、マイクロプロセッサ、プロセスコントローラ等から構成され、熱処理装置1の各部の温度、圧力等を測定し、測定データに基づいて、上記各部に制御信号等を出力して、熱処理装置1の各部を図2あるいは図3に示すレシピ（タイムシーケンス）に従って制御する。

次に、以上のように構成された熱処理装置1の洗浄方法、及び、熱処理装置1の洗浄方法を含む薄膜形成方法について説明する。本実施の形態では、反応管2内にアンモニアガス及びDCSガスを導入して半導体ウエハ10上にシリコン窒化膜を形成する。また、以下の説明において、熱処理装置1を構成する各部の動作は、制御部21によりコントロールされている。

まず、図2のレシピを参照しつつ、熱処理装置1の洗浄方法であるパージ処理と、半導体ウエハ10上にシリコン窒化膜を成膜する成膜処理と、を含む薄膜形成方法について説明する。

昇温用ヒータ12により、反応管2内を所定のロード温度、本実施の形態では図2(a)に示すように300℃、に昇温する。図2(c)に示すように、パージガス供給管17から反応管2内に所定量の窒素ガスが供給された後、半導体ウエハ10が収容されていないウエハポート9を蓋体7上に載置する。そして、ポ

ートエレベータ 8 により蓋体 7 を上昇させ、反応管 2 を密封する（ロード工程）。

次に、反応管 2 内のガスが排出されて、反応管 2 内が所定の圧力に設定される。反応管 2 内の圧力は、 133 Pa (1.0 Torr) $\sim 53.3\text{ kPa}$ (400 Torr) にされることが好ましい。 133 Pa (1.0 Torr) より低圧であると、後述するアンモニアパージ工程において、反応管 2 を構成する石英中の不純物（金属コンタミ、フッ素等）の外方拡散や反応管 2 を構成する石英の窒化が行われにくくなるおそれがある。反応管 2 内の圧力は、 2660 Pa (20 Torr) $\sim 53.3\text{ kPa}$ (400 Torr) にされることがさらに好ましい。 2660 Pa (20 Torr) 以上であると、アンモニアパージ工程において、不純物の外方拡散及び石英の窒化が促進される。本実施の形態では、図 2 (b) に示すように、 2660 Pa (20 Torr) に設定される。

また、昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 内が所定の温度に昇温される。反応管 2 内の温度は、 600°C $\sim 1050^{\circ}\text{C}$ にされることが好ましい。 600°C より低温であると、アンモニアパージ工程において、反応管 2 を構成する石英中の不純物（金属コンタミ、フッ素等）の外方拡散や反応管 2 を構成する石英の窒化が行われにくくなるおそれがある。一方、 1050°C より高温であると、反応管 2 を構成する石英の軟化点を超えてしまう。反応管 2 内の温度は、 800°C $\sim 1050^{\circ}\text{C}$ にされることがさらに好ましい。 800°C 以上であると、アンモニアパージ工程において、不純物の外方拡散及び石英の窒化が促進される。本実施の形態では、図 2 (a) に示すように、 900°C に昇温される。以上の減圧及び昇温操作は、反応管 2 が所定の圧力及び温度に安定するまで継続される（安定化工程）。

反応管 2 内が所定の圧力及び温度で安定すると、窒素系ガス導入管 15 から内管 3 内に、所定量の窒素系ガス、例えば、図 2 (d) に示すようにアンモニアガスが $1\text{ リットル}/\text{min}$ 供給される。所定時間経過後、バルブ 19 の開度が制御されつつ、真空ポンプ 20 が駆動されて、反応管 2 内のガスが排出される。そして、当該アンモニアガスの供給及び反応管 2 内のガスの排出が複数回繰り返される（アンモニアパージ工程）。

ここで、反応管 2 等を構成する石英中には、不純物、例えば、金属汚染物質（金属コンタミ）が含まれている。反応管 2 等を構成する石英中に不純物が混入

しないように反応管2を加工するのは困難である。具体的には、反応管2等の加工工程の内容やその作業雰囲気等により、銅等の金属が石英中に含まれてしまう。内管3内にアンモニアガスが供給されると、反応管2内の熱によりアンモニアが励起（活性化）されて反応管2を構成する石英中に含まれる金属コンタミと反応する。これにより、金属コンタミが反応管2を構成する石英中から拡散（外方拡散）しやすくなる。このため、反応管2を構成する石英中に含まれる金属コンタミが減少し、成膜処理中における反応管2からの金属コンタミの拡散を低減することができる。この結果、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中の金属コンタミの量（濃度）を低減することができる。

また、反応管2等を構成する石英中には、クリーニング処理（後述する）において拡散され得るフッ素が混入（拡散）されている場合がある。この場合、内管3内にアンモニアガスが供給されると、活性化されたアンモニアが石英中に拡散されたフッ素と反応し、フッ素が反応管2の石英中から拡散（外方拡散）しやすくなる。このため、反応管2を構成する石英中に拡散されたフッ素が減少し、成膜処理中における反応管2からのフッ素の拡散を低減することができる。この結果、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中のフッ素の量（濃度）を低減することができる。また、シリコン窒化膜にフッ素系不純物が混入するのを抑制することができる。

さらに、活性化されたアンモニアにより、反応管2等を構成する石英の表面が窒化される。このため、石英中から反応管2内に不純物が外方拡散しにくくなり、後述する成膜工程で形成されるシリコン窒化膜に金属コンタミ等の不純物が混入することが抑制され得る。特に、活性化されたアンモニアの N^* 、 NH^* 等のラジカルを利用して、反応管2等を構成する石英の表面を窒化させて窒化膜を形成させると、金属コンタミ等の不純物が当該石英中から反応管2内に放出されにくくなる。このため、活性化されたアンモニアにより反応管2等を構成する石英の表面に窒化膜を形成させることがさらに好ましい。

次に、バルブ19の開度が制御されつつ、真空ポンプ20が駆動されて、反応管2内のガスが排出される。一方、図2(c)に示すように、パージガス供給管17から所定量の窒素ガスが供給される。反応管2内のガスは、排気管18に排

出される。また、昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 内が所定の温度、例えば図 2 (a) に示すように 300℃、に調整される。一方、図 2 (b) に示すように、反応管 2 内の圧力が常圧に戻される（安定化工程）。そして、ポートエレベータ 8 により蓋体 7 を下降させ、アンロードがなされる（アンロード工程）。

以上のように熱処理装置 1 が洗浄された後、半導体ウエハ 10 上にシリコン窒化膜を成膜する成膜処理が行われる。

まず、昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 内を所定のロード温度、例えば図 2 (a) に示すように 300℃、に昇温する。一方、ポートエレベータ 8 により蓋体 7 が下げられた状態で、半導体ウエハ 10 が収容されたウエハポート 9 を蓋体 7 上に載置する。次に、図 2 (c) に示すように、パージガス供給管 17 から反応管 2 内に所定量の窒素ガスが供給される。そして、ポートエレベータ 8 により蓋体 7 を上昇させ、ウエハポート 9 を反応管 2 内にロードする。これにより、半導体ウエハ 10 が反応管 2 の内管 3 内に収容されるとともに、反応管 2 が密閉される（ロード工程）。

反応管 2 を密閉した後、バルブ 19 の開度を制御しつつ真空ポンプ 20 を駆動させて、反応管 2 内のガスを排出し、反応管 2 内の減圧を開始する。反応管 2 内のガスの排出は、反応管 2 内の圧力が所定の圧力、例えば図 2 (b) に示すように 26.5 Pa (0.2 Torr)、になるまで継続される。また、昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 内が所定の温度、例えば図 2 (a) に示すように 760℃、に昇温される。そして、以上の減圧及び昇温操作は、反応管 2 が所定の圧力及び温度に安定するまで継続される（安定化工程）。

反応管 2 内が所定の圧力及び温度で安定すると、パージガス供給管 17 からの窒素ガスの供給が停止される。そして、処理ガス導入管 13 から処理ガスとしてのアンモニアガスが所定量、例えば図 2 (d) に示すように 0.75 リットル/min、内管 3 内に導入されるとともに、処理ガス導入管 13 から処理ガスとしての DCS ガスが所定量、例えば図 2 (e) に示すように 0.075 リットル/min、内管 3 内に導入される。

アンモニアと DCS ガスとが内管 3 内に導入されると、反応管 2 内の熱により熱分解反応が起こり、半導体ウエハ 10 の表面に窒化珪素が堆積される。これに

より、半導体ウエハ 10 の表面にシリコン窒化膜が形成される（成膜工程）。

半導体ウエハ 10 の表面に所定厚のシリコン窒化膜が形成されると、処理ガス導入管 13 からのアンモニアガス及び DCS ガスの供給が停止される。そして、バルブ 19 の開度が制御されつつ真空ポンプ 20 が駆動されて、反応管 2 内のガスが排出される。一方、図 2 (c) に示すように、パージガス供給管 17 から所定量の窒素ガスが供給される。反応管 2 内のガスは、排気管 18 に排出される（パージ工程）。なお、反応管 2 内のガスを確実に排出するために、反応管 2 内のガスの排出工程及び窒素ガスの供給工程は複数回繰り返されることが好ましい。

最後に、図 2 (c) に示すように、パージガス供給管 17 から所定量の窒素ガスが供給されて、反応管 2 内が常圧に戻される。その後、ポートエレベータ 8 により蓋体 7 を下降させ、ウエハポート 9（半導体ウエハ 10）が反応管 2 からアンロードされる（アンロード工程）。

このような成膜処理は、パージ処理が行われた後、複数回繰り返して実行され得る。例えば、パージ処理を行って熱処理装置 1 を洗浄した後、所定回数の成膜処理が繰り返され得る。これにより、連続して半導体ウエハ 10 にシリコン窒化膜を形成することができる。なお、パージ処理と成膜処理とを常に交互に行うと、形成されるシリコン窒化膜への金属コンタミやフッ素の混入を少なくすることができる。

以上のような薄膜形成方法により、反応管 2 を構成する石英中の金属コンタミやフッ素の量を減少させることができ、成膜処理中における反応管 2 からの金属コンタミ等の拡散を低減することができる。この結果、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中への不純物の混入を低減することができ、シリコン窒化膜中の不純物の濃度を低減することができる。

さらに、活性化されたアンモニアの N^* 、 NH^* 等のラジカルを利用して、反応管 2 等を構成する石英の表面を窒化させて窒化膜を形成させると、当該石英中から反応管 2 内に不純物がさらに拡散（外方拡散）されにくくなる。この結果、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中への不純物の混入を低減することができ、シリコン窒化膜中の不純物の濃度を低減することができる。

次に、図 3 のレシピを参照しつつ、成膜処理と、熱処理装置 1 の内部表面に付

着した窒化珪素を除去するクリーニング処理と、パージ処理と、を含む薄膜形成方法について説明する。クリーニング処理とパージ処理とが、本発明における薄膜形成装置の洗浄方法に相当する。

まず、昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 内を所定のロード温度、例えば図 3 (a) に示すように 300℃、に昇温する。一方、ポートエレベータ 8 により蓋体 7 が下げられた状態で、半導体ウエハ 10 が収容されたウエハポート 9 を蓋体 7 上に載置する。次に、図 3 (c) に示すように、パージガス供給管 17 から反応管 2 内に所定量の窒素ガスが供給される。そして、ポートエレベータ 8 により蓋体 7 を上昇させ、ウエハポート 9 を反応管 2 内にロードする。これにより、半導体ウエハ 10 が反応管 2 の内管 3 内に収容されるとともに、反応管 2 が密閉される (ロード工程)。

反応管 2 を密閉した後、バルブ 19 の開度を制御しつつ真空ポンプ 20 を駆動させて、反応管 2 内のガスを排出し、反応管 2 内の減圧を開始する。反応管 2 内のガスの排出は、反応管 2 内の圧力が所定の圧力、例えば図 3 (b) に示すように 26.5 Pa (0.2 Torr)、になるまで継続される。また、昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 内が所定の温度、例えば図 3 (a) に示すように 760℃、に昇温される。そして、以上の減圧及び昇温操作は、反応管 2 が所定の圧力及び温度に安定するまで継続される (安定化工程)。

反応管 2 内が所定の圧力及び温度で安定すると、パージガス供給管 17 からの窒素ガスの供給が停止される。そして、処理ガス導入管 13 から処理ガスとしてのアンモニアガスが所定量、例えば図 3 (d) に示すように 0.75 リットル/min、内管 3 内に導入されるとともに、処理ガス導入管 13 から処理ガスとしての DCS ガスが所定量、例えば図 3 (e) に示すように 0.075 リットル/min、内管 3 内に導入される。

アンモニアと DCS ガスとが内管 3 内に導入されると、反応管 2 内の熱により熱分解反応が起こり、半導体ウエハ 10 の表面に窒化珪素が堆積される。これにより、半導体ウエハ 10 の表面にシリコン窒化膜が形成される (成膜工程)。

半導体ウエハ 10 の表面に所定厚のシリコン窒化膜が形成されると、処理ガス導入管 13 からのアンモニアガス及び DCS ガスの供給が停止される。そして、

バルブ 19 の開度が制御されつつ真空ポンプ 20 が駆動されて、反応管 2 内のガスが排出される。一方、図 3 (c) に示すように、パージガス供給管 17 から所定量の窒素ガスが供給される。反応管 2 内のガスは、排気管 18 に排出される (パージ工程)。

最後に、図 3 (c) に示すように、パージガス供給管 17 から所定量の窒素ガスが供給されて、反応管 2 内が常圧に戻される。その後、ポートエレベータ 8 により蓋体 7 を下降させ、ウェハポート 9 (半導体ウェハ 10) が反応管 2 からアンロードされる (アンロード工程)。

以上のような成膜処理が複数回行われると、成膜処理中に生成される窒化珪素が、半導体ウェハ 10 の表面だけでなく、内管 3 の内壁のような熱処理装置 (薄膜形成装置) 1 の内部にも堆積 (付着) する。このため、成膜処理が所定回数行われた後、熱処理装置 1 の内部に付着した窒化珪素を除去するためのクリーニング処理が行われる。クリーニング処理では、フッ素ガス (F_2) を含むクリーニングガス、例えば、フッ素ガスと、フッ化水素ガス (HF) と、希釈ガスとしての窒素ガス (N_2) と、からなるガスが、熱処理装置 1 (反応管 2) 内に供給される。以下、熱処理装置 1 のクリーニング処理について説明する。

まず、図 3 (c) に示すように、パージガス供給管 17 から反応管 2 内に所定量の窒素ガスが供給された後、半導体ウェハ 10 が収容されていないウェハポート 9 を蓋体 7 上に載置する。そして、ポートエレベータ 8 により蓋体 7 を上昇させ、反応管 2 を密封する (ロード工程)。

次に、反応管 2 内のガスが排出されて、反応管 2 内が所定の圧力、例えば図 3 (b) に示すように 20000 Pa (150 Torr)、に維持される。また、昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 内が、所定の温度、例えば図 3 (a) に示すように 300°C 、に昇温 (維持) される。以上の減圧及び昇温操作は、反応管 2 が所定の圧力及び温度に安定するまで継続される (安定化工程)。

反応管 2 内が所定の圧力及び温度で安定すると、クリーニングガス導入管 14 から、所定量のクリーニングガス、例えば図 3 (f) に示すようにフッ素ガス $2\text{ リットル}/\text{min}$ 、図 3 (g) に示すようにフッ化水素ガス $2\text{ リットル}/\text{min}$ 、及び、図 3 (c) に示すように、窒素ガス $8\text{ リットル}/\text{min}$ 、が内管 3 内に導

入される。導入されたクリーニングガスは、内管 3 内で加熱され、当該内管 3 内から内管 3 と外管 4 との間に形成された空間を介して排気管 18 に排出される。この過程で、クリーニングガスは、内管 3 の内壁及び外壁、外管 4 の内壁、排気管 18 の内壁、ポート 9 等の熱処理装置 1 の内部表面に付着した窒化珪素に接触し、当該窒化珪素をエッチングする。これにより、熱処理装置 1 の内部表面に付着した窒化珪素が除去される（クリーニング工程）。

ここで、クリーニング工程において反応管 2 内にフッ素ガスが供給されると、例えば、反応管 2 を構成する石英中にフッ素が拡散してしまう。反応管 2 の石英中にフッ素が拡散された状態で成膜処理が行われると、当該成膜処理中に反応管 2 からフッ素が拡散（外方拡散）し、例えば、半導体ウエハ 10 上に形成されるシリコン窒化膜中のフッ素濃度が高くなる可能性がある。さらに、反応管 2 からフッ素が外方拡散することにより、半導体ウエハ 10 上に形成される薄膜にフッ素系不純物（例えば、 SiF ）が混入するおそれがある。このため、クリーニング処理が行われた後には、熱処理装置 1 の内部をパージするパージ処理が行われる。以下、パージ処理について説明する。

まず、クリーニングガス導入管 14 からのクリーニングガスの供給が停止される。次に、パージガス供給管 17 から反応管 2 内に所定量の窒素ガスが供給されて、反応管 2 内のガスが排出される。一方、反応管 2 内が所定の圧力、例えば前述の 133 Pa (1.0 Torr) $\sim 53.3\text{ kPa}$ (400 Torr)、に設定される。本実施の形態では、図 3 (b) に示すように、 2660 Pa (20 Torr) に設定される。また、昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 内が所定の温度、例えば前述の $600^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ 、に設定される。本実施の形態では、図 3 (a) に示すように、 900°C に昇温される。そして、以上の減圧及び昇温操作は、反応管 2 が所定の圧力及び温度で安定するまで継続される（安定化工程）。

反応管 2 内が所定の圧力及び温度で安定すると、窒素系ガス導入管 15 から内管 3 内に、所定量の窒素系ガス、例えば、図 3 (d) に示すようにアンモニアガスが $1\text{ リットル}/\text{min}$ 供給される。所定時間経過後、バルブ 19 の開度が制御されつつ、真空ポンプ 20 が駆動されて、反応管 2 内のガスが排出される。そして、当該アンモニアガスの供給及び反応管 2 内のガスの排出が複数回繰り返され

る（アンモニアパージ工程）。

内管 3 内にアンモニアガスが供給されると、反応管 2 内の熱によりアンモニアが励起（活性化）する。アンモニアは、活性化されると、反応管 2 を構成する石英中に拡散されたフッ素と反応しやすくなり、例えば、フッ化アンモニウム（ NH_4F ）を生成する。これにより、フッ素が反応管 2 外に排出される。このため、反応管 2 を構成する石英中に拡散されたフッ素量が減少し、成膜処理中における反応管 2 からのフッ素の拡散を低減することができる。この結果、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中のフッ素濃度を低減することができる。また、シリコン窒化膜に SiF のようなフッ素系不純物が混入するのを抑制することができる。

また、活性化されたアンモニアは、反応管 2 を構成する石英中に含まれる金属コンタミとも反応し得る。これにより、金属コンタミが反応管 2 の石英中から拡散（外方拡散）しやすくなる。このため、反応管 2 を構成する石英中に含まれる金属コンタミが減少し、成膜処理中における反応管 2 からの金属コンタミの拡散を低減することができる。この結果、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中の金属コンタミの量（濃度）を低減することができる。

さらに、活性化されたアンモニアにより、反応管 2 を構成する石英の表面が窒化される。このため、石英中のフッ素が反応管 2 から拡散しにくくなり、成膜処理中における反応管 2 からのフッ素の拡散を低減することができる。この結果、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中のフッ素濃度を低減することができる。また、シリコン窒化膜に不純物が混入することを抑制できる。特に、活性化されたアンモニアの N^* 、 NH^* 等のラジカルを利用して、反応管 2 等を構成する石英の表面を窒化させて窒化膜を形成させると、当該石英中から反応管 2 内に不純物が拡散しにくくなる。このため、活性化されたアンモニアにより、反応管 2 等を構成する石英の表面に窒化膜を形成させることがさらに好ましい。

次に、バルブ 19 の開度が制御されつつ、真空ポンプ 20 が駆動されて、反応管 2 内のガスが排出される。一方、パージガス供給管 17 から所定量の窒素ガスが供給される。反応管 2 内のガスは、排気管 18 に排出される。また、昇温用ヒータ 12 により、反応管 2 内が所定の温度、例えば図 3（a）に示すように 30

0℃、に調整される。一方、図3(b)に示すように、反応管2内の圧力が常圧に戻される(安定化工程)。そして、ポートエレベータ8により蓋体7を下降させ、アンロードがなされる(アンロード工程)。そして、半導体ウエハ10が収容されたウエハポート9を蓋体7上に載置することにより、半導体ウエハ10上にシリコン窒化膜を形成する成膜処理を行うことが可能になる。

以上のように、所定回数の成膜処理の後にクリーニング処理及びパージ処理を含む薄膜形成装置の洗浄方法を繰り返すことにより、連続して半導体ウエハ10にシリコン窒化膜を形成することができる。なお、各成膜処理に続いてクリーニング処理及びパージ処理を行ってもよい。この場合、炉内(反応管2内)が毎回清浄化され、形成されるシリコン窒化膜への金属コンタミやフッ素の混入を少なくすることができる。

以上のような薄膜形成方法では、クリーニング処理によって反応管2を構成する石英中に拡散したフッ素の量を減少させることができ、成膜処理中における反応管2からのフッ素等の拡散を低減することができる。このため、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中のフッ素濃度を低減することができる。また、シリコン窒化膜にSiFのようなフッ素系不純物が混入することも抑制することができる。すなわち、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中への不純物の混入を低減ことができ、シリコン窒化膜中の不純物の濃度を低減することができる。

さらに、活性化されたアンモニアの N^* 、 NH^* 等のラジカルを利用して、反応管2等を構成する石英の表面を窒化させて窒化膜を形成されると、当該石英中から反応管2内に不純物がさらに拡散(外方拡散)されにくくなる。この結果、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中への不純物の混入を低減ことができ、シリコン窒化膜中の不純物の濃度を低減することができる。

次に、本実施の形態の効果を確認するため、石英チップが熱処理装置1(反応管2)内に収容され、フッ素ガスを含むクリーニングガスを用いたクリーニング処理が行われた後で、従来の窒素ガスを用いた窒素パージ(N_2 パージ)が行われた場合と、本発明のアンモニアガスを用いたアンモニアパージ(NH_3 パージ)が行われた場合とについて、石英チップの深さ方向におけるフッ素濃度が測

定された。また、窒素の二次イオン強度が、二次イオン質量分析法 (SIMS) により測定された。

なお、クリーニング処理及びアンモニアパージは、前述の本実施の形態に従って行われた。また、窒素パージは、パージガスとして窒素ガスを用いたこと以外は、アンモニアパージと同一の条件で行われた。図4に、石英チップの深さとフッ素濃度との関係を示す。図5に、石英チップの深さと窒素の二次イオン強度との関係を示す。

図4に示すように、アンモニアパージを行うことにより石英チップ中に拡散されたフッ素量が減少（抑制）することが確認できた。特に、石英チップの表面近傍では、フッ素量が大きく減少（抑制）することが確認できた。これは、活性化されたアンモニアが石英チップの表面近傍に拡散されたフッ素と反応し、フッ素が排出されたためと考えられる。

また、図5に示すように、アンモニアパージを行うことにより窒素の二次イオン強度が向上することが確認できた。特に、石英チップの表面近傍では、窒素の二次イオン強度が大きく向上することが確認できた。すなわち、アンモニアパージにより、石英チップの表面近傍が窒化される。

続いて、本実施の形態の効果を確認するため、成膜処理及びクリーニング処理が行われた後、従来の窒素ガスを用いた窒素パージ (N_2 パージ)、または、本発明のアンモニアガスを用いたアンモニアパージ (NH_3 パージ) が行われた反応管2内にウエハが入れられ、反応管2内を $800^\circ C$ に昇温することによりウエハが加熱された後、加熱された当該ウエハが取り出されて、このウエハ表面上の銅濃度が測定された。この結果を図6に示す。なお、図6に示すように、銅濃度の測定はウエハ面内の所定の5ポイントについて全反射蛍光X線法により行われた。また、アンモニアパージ工程においては、反応管2内の温度は $950^\circ C$ 、圧力は $15960 Pa$ ($120 Torr$) とされ、当該温度及び圧力の下で反応管2内にアンモニアガスが $2 \text{ リットル} / \text{min}$ 供給された。

図6に示すように、アンモニアパージを行うことによりウエハ上の銅濃度が $1/10$ に減少することが確認できた。これは、活性化されたアンモニアが石英（反応管2、ウエハポート9等）中に存在した銅と反応し、銅が石英から排出さ

れたためと考えられる。このため、成膜処理中に石英から銅が排出されにくくなり、成膜処理における銅の拡散を抑制することができる。また、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）についても同様の濃度測定が行われ、アンモニアパージを行うことによりシリコン窒化膜中のクロム、ニッケル濃度が減少することが確認できた。

以上説明したように、本実施の形態によれば、アンモニアパージにより反応管2内のフッ素及び金属コンタミの量が減少するので、成膜処理中における反応管2からのフッ素及び金属コンタミの拡散を低減することができる。この結果、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中のフッ素濃度を低減することができる。また、シリコン窒化膜に金属コンタミ等の不純物が混入することを抑制できる。

また、本実施の形態によれば、アンモニアパージにより反応管2を構成する石英の表面が窒化されるので、成膜処理中における反応管2からのフッ素及び金属コンタミの拡散を低減することができる。この結果、成膜処理により形成されるシリコン窒化膜中のフッ素濃度を低減することができる。また、シリコン窒化膜に金属コンタミ等の不純物が混入することを抑制できる。

なお、本発明は、上記の実施の形態に限られず、種々の変形、応用が可能である。

上記実施の形態では、活性化されていない窒素系ガスが所定の温度（900℃）に昇温された反応管2内に供給されて活性化される。しかしながら、例えば図7に示すように、窒素系ガス導入管15に活性化手段31を設け、活性化された窒素系ガスを反応管2内に供給してもよい。この場合、アンモニアパージ工程における反応管2内の温度が例えば600℃以下であっても、石英中の不純物の外方拡散や石英の窒化が十分に行われ得る。すなわち、アンモニアパージ工程の低温化を図ることができる。活性化手段31としては、加熱手段、プラズマ発生手段、光分解手段、触媒活性化手段等がある。

上記実施の形態では、窒素系ガスとしてアンモニアが用いられている。しかしながら、窒素系ガスは、窒素を含み、かつ、活性化可能なガスであればよく、例えば、一酸化二窒素、酸化窒素であってもよい。また、クリーニングガスは、フッ素を含むものであればよく、例えば、 ClF_3 のように、フッ素と塩素とを含

むガスから構成されていてもよい。

上記実施の形態では、反応管 2 等が石英により形成されている。しかしながら、反応管 2 等が形成される材料は石英に限定されるものではない。例えば、SiC 材料のように、フッ素が拡散する材料であれば、本発明は有効である。ただし、反応管 2 等には耐熱性が求められるため、耐熱性に優れた材料であることが好ましい。

上記実施の形態では、半導体ウエハ 10 上にシリコン窒化膜が形成されている。しかしながら、例えば、半導体ウエハ 10 上に窒化チタン膜を形成する薄膜形成装置に対しても、本発明は有効である。

上記実施の形態では、反応管 2 内の温度を 900 度、圧力を 2660 Pa (20 Torr) に設定して、アンモニアパージが行われている。しかしながら、反応管 2 内の温度及び圧力は、これに限定されるものではない。例えば、反応管 2 内の温度を 950℃、圧力を 15960 Pa (120 Torr) としてもよい。このように、反応管 2 内をさらに高温、高圧にすると、反応管 2 の石英の表面がさらに窒化され、成膜処理中における反応管 2 からのフッ素等の拡散をさらに抑制することができる。また、クリーニングの頻度は、数回の成膜処理毎に行ってもよいし、1 回の成膜処理毎に行ってもよい。

上記実施の形態では、反応管 2 が内管 3 と外管 4 とから構成された二重管構造のバッチ式縦型熱処理装置を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、内管 3 を有しない単管構造のバッチ式熱処理装置に適用することも可能である。また、被処理体は半導体ウエハ 10 に限定されるものではなく、例えば、LCD 用のガラス基板等にも適用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置を洗浄する方法であって、

前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給して、前記反応室内をパージするパージ工程を備え、

前記パージ工程は、前記窒素系ガスを活性化させて、前記反応室内の部材の表面を窒化させる工程を有していることを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

2. 被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置を洗浄する方法であって、

前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給して、前記反応室内をパージするパージ工程を備え、

前記パージ工程は、前記窒素系ガスを活性化させ、前記反応室内の部材中に含まれる金属汚染物質と活性化された前記窒素系ガスとを反応させることによって、前記金属汚染物質を前記部材中から除去する工程を有していることを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

3. 被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置を洗浄する方法であって、

前記反応室内にフッ素を含むクリーニングガスを供給して、前記薄膜形成装置内に付着した付着物を除去する付着物除去工程と、

前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給して、前記反応室内をパージするパージ工程と、を備え、

前記パージ工程は、前記窒素系ガスを活性化させ、前記付着物除去工程で前記

反応室内の部材中に拡散したフッ素と活性化された前記窒素系ガスとを反応させることによって、前記フッ素を前記部材中から除去する工程を有していることを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

4. 被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置を洗浄する方法であって、

前記反応室内にフッ素を含むクリーニングガスを供給して、前記薄膜形成装置内に付着した付着物を除去する付着物除去工程と、

前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給して、前記反応室内をパージするパージ工程と、
を備え、

前記パージ工程は、前記窒素系ガスを活性化させて、前記反応室内の部材の表面を窒化させる工程を有していることを特徴とする薄膜形成装置の洗浄方法。

5. 前記窒素系ガスは、アンモニア、一酸化二窒素、または、酸化窒素である
ことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

6. 前記パージ工程では、前記反応室内が $133\text{ Pa} \sim 53.3\text{ kPa}$ に維持される
ことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

7. 前記パージ工程では、前記窒素系ガスが所定の温度に昇温された前記反応室内に供給されることによって活性化される
ことを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

8. 前記パージ工程では、前記反応室内が $600^{\circ}\text{C} \sim 1050^{\circ}\text{C}$ に昇温される

ことを特徴とする請求項 7 に記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

9. 前記反応室内の部材は、石英で構成されている
ことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

10. 前記処理ガスは、アンモニアと珪素を含むガスとを含んでおり、
前記薄膜は、シリコン窒化膜であり、
前記窒素系ガスは、アンモニアである
ことを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の薄膜形成装置の洗浄方法。

11. 請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の薄膜形成装置の洗浄方法に
従って薄膜形成装置を洗浄する洗浄工程と、
被処理体を収容する反応室内を所定の温度に昇温し、当該反応室内に処理ガスを供給して前記被処理体に薄膜を形成する成膜工程と、
を備えたことを特徴とする薄膜形成方法。

12. 被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置であって、
前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給する窒素系ガス供給手段と、
前記窒素系ガスを活性化させる活性化手段と、
前記活性化手段を制御して前記窒素系ガスを活性化させて、前記反応室内の部材の表面を窒化させる窒化手段と、
を備えたことを特徴とする薄膜形成装置。

13. 被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置であって、
前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給する窒素系ガス供給手段と、

前記窒素系ガスを活性化させる活性化手段と、

前記活性化手段を制御して前記窒素系ガスを活性化させ、前記反応室内の部材中に含まれる金属汚染物質と活性化された前記窒素系ガスとを反応させることによって、前記金属汚染物質を前記部材中から除去する汚染物質除去制御手段と、を備えたことを特徴とする薄膜形成装置。

14. 被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置であって、

前記反応室内にフッ素を含むクリーニングガスを供給するクリーニングガス供給手段と、

前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給する窒素系ガス供給手段と、

前記窒素系ガスを活性化させる活性化手段と、

前記活性化手段を制御して前記窒素系ガスを活性化させて、前記反応室内の部材中に拡散したフッ素と活性化された前記窒素系ガスとを反応させることによって、前記フッ素を前記部材中から除去するフッ素除去制御手段と、を備えたことを特徴とする薄膜形成装置。

15. 被処理体を収容する反応室内に処理ガスを供給して当該被処理体に薄膜を形成する薄膜形成装置であって、

前記反応室内にフッ素を含むクリーニングガスを供給するクリーニングガス供給手段と、

前記反応室内に窒素を含む活性化可能な窒素系ガスを供給する窒素系ガス供給手段と、

前記窒素系ガスを活性化させる活性化手段と、

前記活性化手段を制御して前記窒素系ガスを活性化させて、前記反応室内の部材の表面を窒化させる窒化手段と、を備えたことを特徴とする薄膜形成装置。

16. 前記窒素系ガスは、アンモニア、一酸化二窒素、または、酸化窒素である

ことを特徴とする請求項12乃至15のいずれかに記載の薄膜形成装置。

17. 前記活性化手段は、加熱手段である

ことを特徴とする請求項12乃至16のいずれかに記載の薄膜形成装置。

18. 前記活性化手段は、プラズマ発生手段である

ことを特徴とする請求項12乃至16のいずれかに記載の薄膜形成装置。

19. 前記活性化手段は、前記反応室内を600℃～1050℃に昇温する手段である

ことを特徴とする請求項12乃至16のいずれかに記載の薄膜形成装置。

20. 前記反応室内の圧力を133～53.3 kPaに維持する圧力調整手段

を更に備えたことを特徴とする請求項12乃至19のいずれかに記載の薄膜形成装置。

1/7

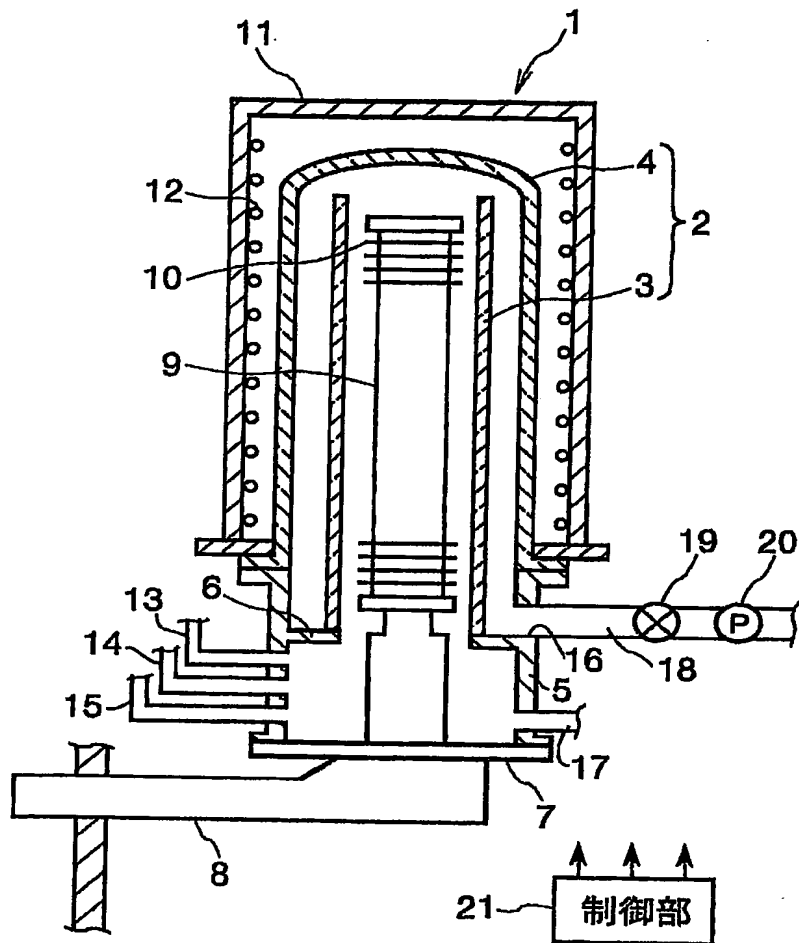


FIG. 1

2/7

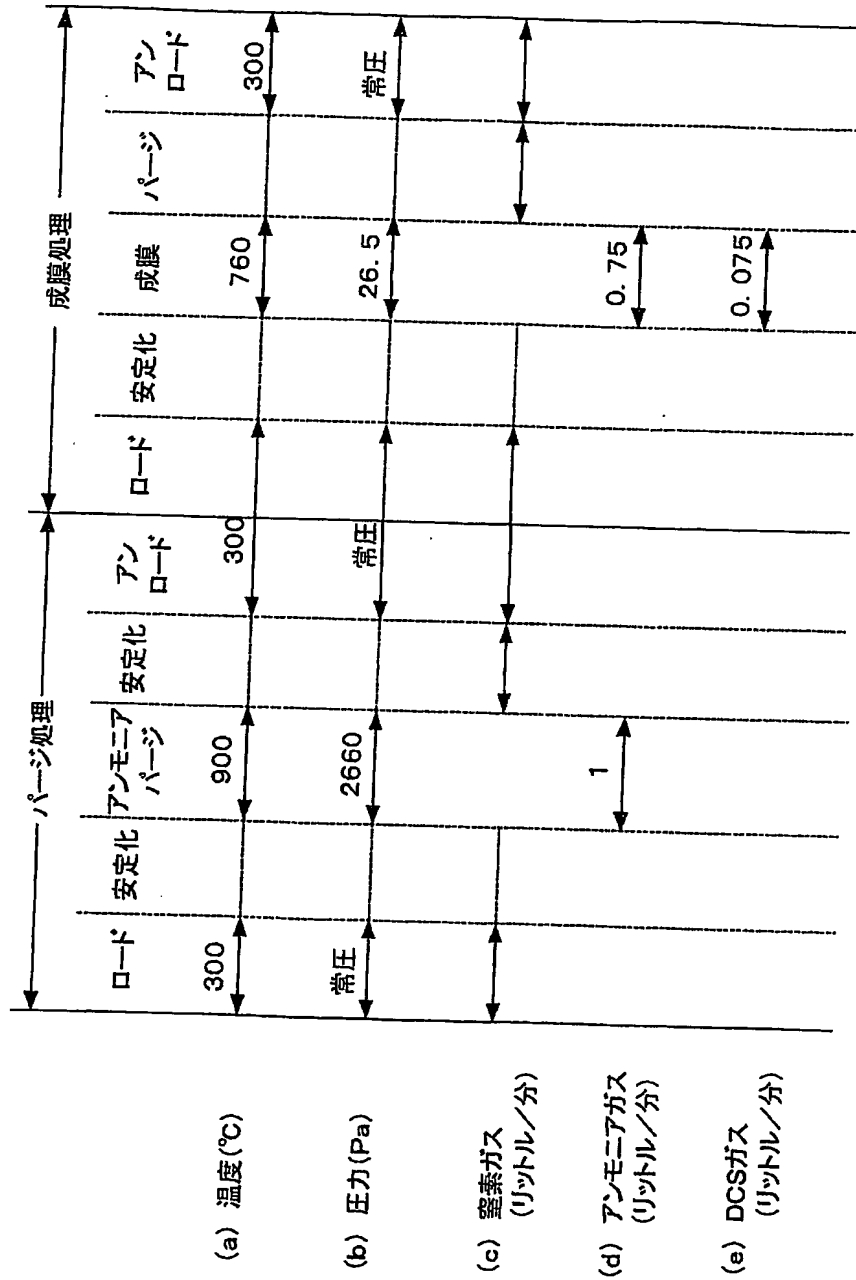


FIG. 2

3/7

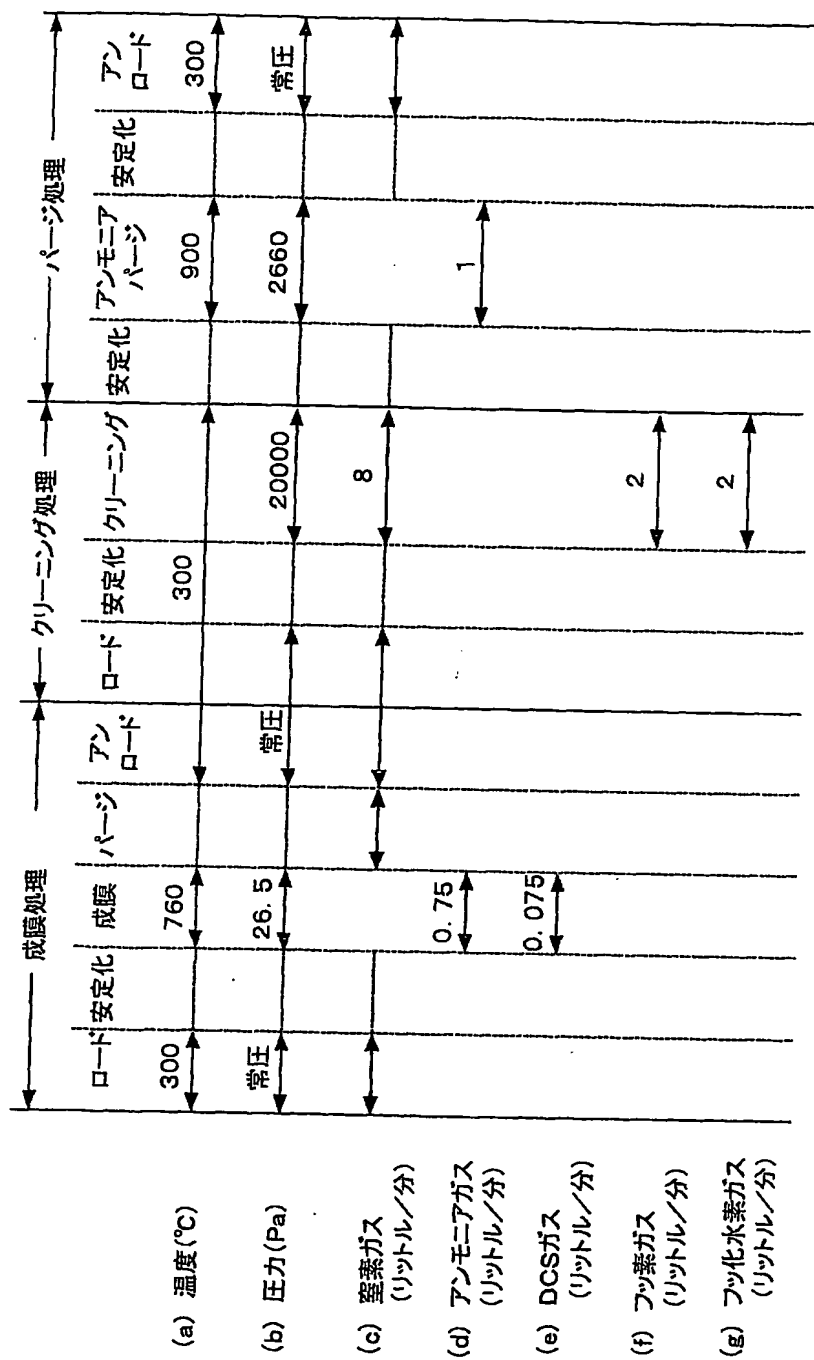


FIG. 3

4/7

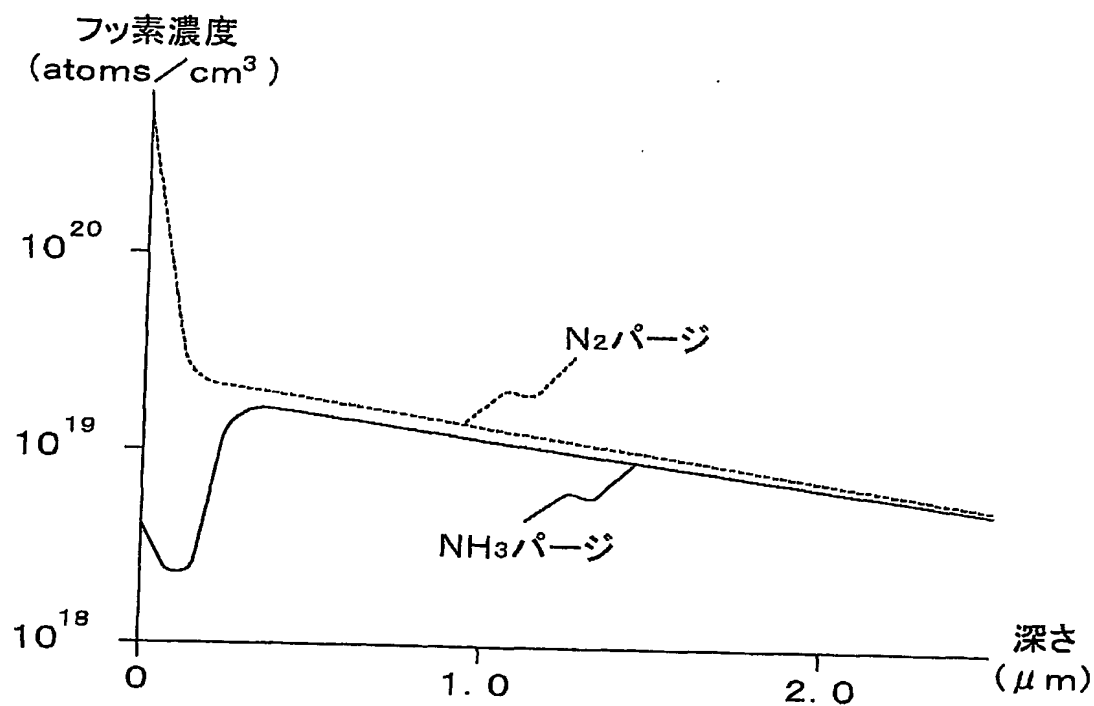


FIG. 4

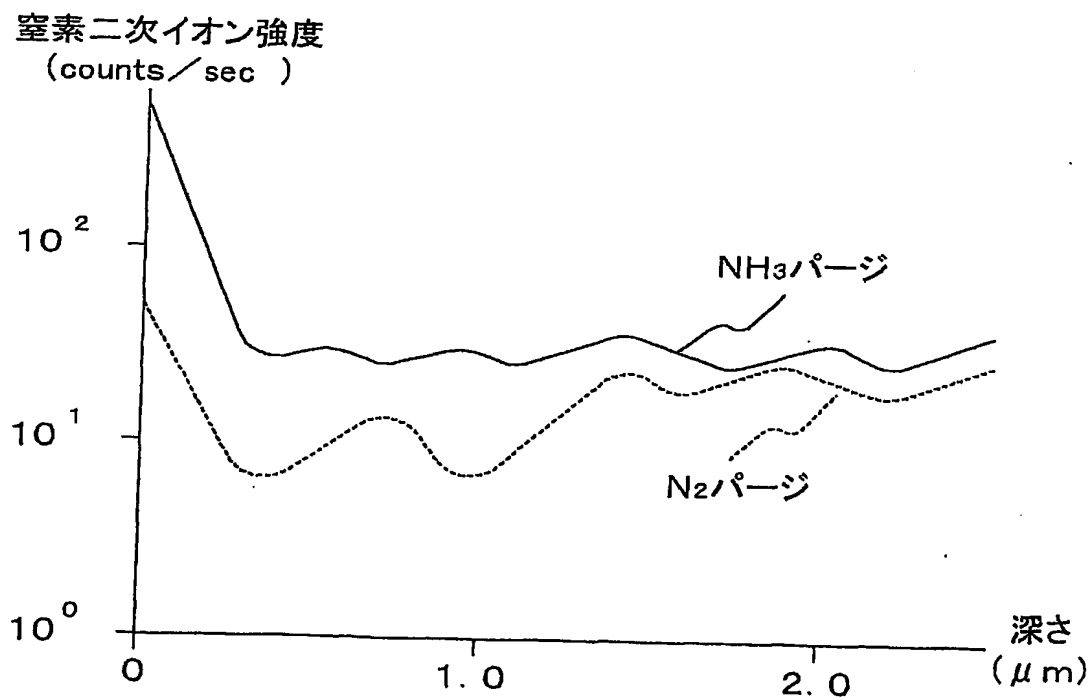


FIG. 5

5/7

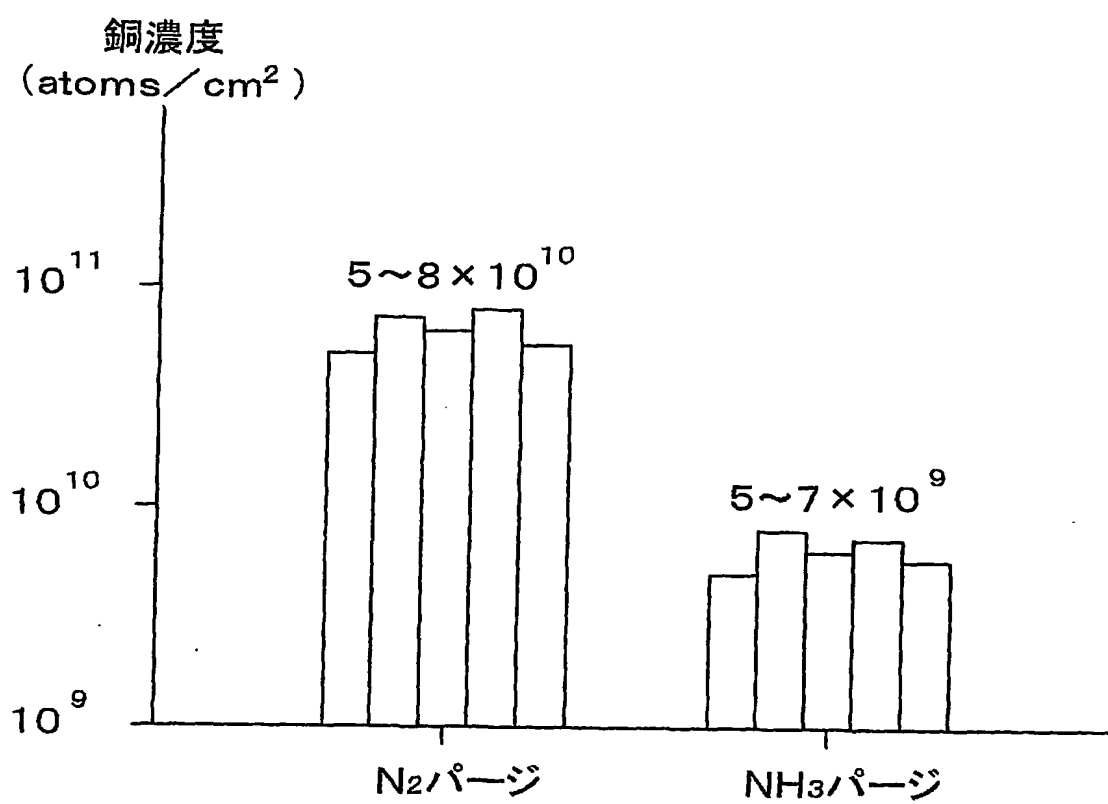


FIG. 6

6/7

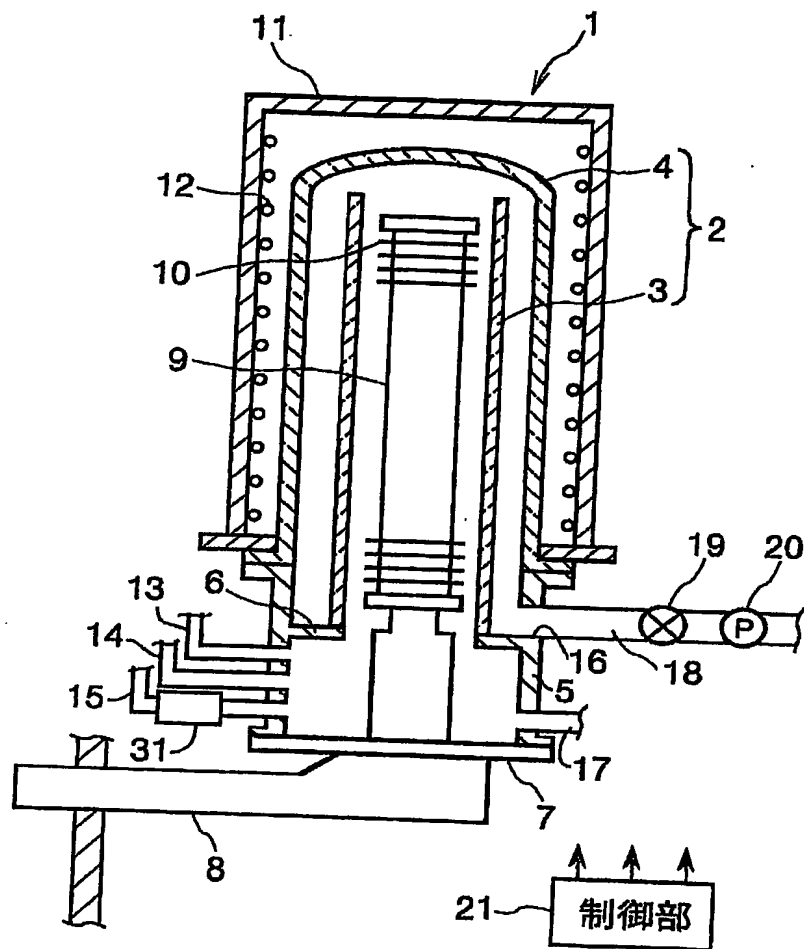


FIG. 7

7/7

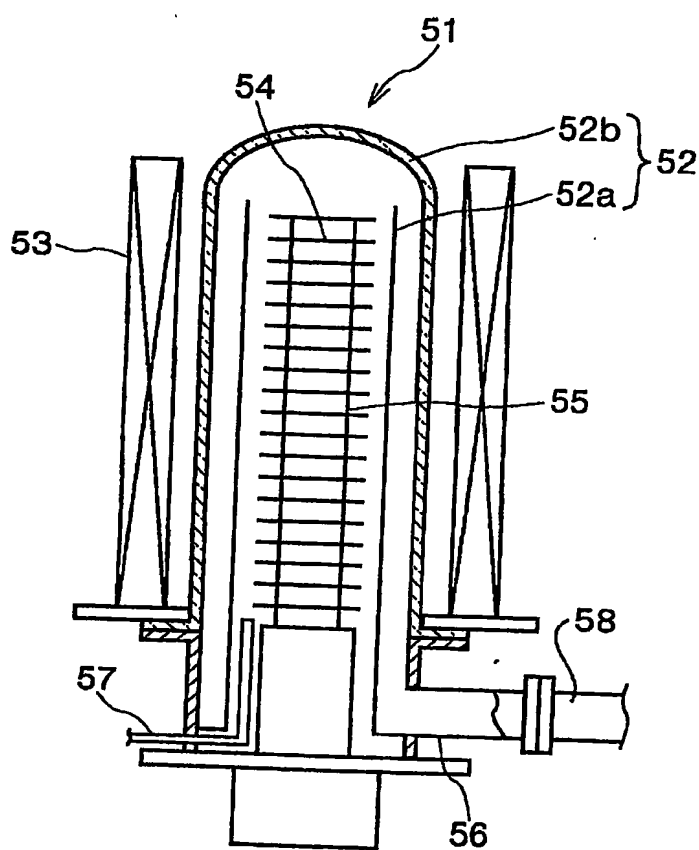


FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/31, C23C16/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/31, H01L21/205, C23C16/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-240267 A (Fujitsu Ltd.), 25 September, 1990 (25.09.90), Full text & EP 387656 A1	1-20
A	JP 5-259083 A (Toshiba Corp.), 08 October, 1993 (08.10.93), Full text (Family: none)	1-20
A	JP 2003-059915 A (Tokyo Electron Ltd.), 28 February, 2003 (28.02.03), Full text (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 June, 2004 (22.06.04)

Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-158218 A (Toshiba Corp.), 31 May, 2002 (31.05.02), Full text (Family: none)	1-20
A	JP 10-189488 A (Tokyo Electron Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98), Full text & US 5963834 A	1-20
A	JP 8-055804 A (Toshiba Corp.), 27 February, 1996 (27.02.96), Full text (Family: none)	1-20
A	JP 11-087248 A (Sharp Corp.), 30 March, 1999 (30.03.99), Full text (Family: none)	1-20

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/004205

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ H01L21/31, C23C16/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ H01L21/31, H01L21/205, C23C16/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-240267 A (富士通株式会社) 1990. 09. 25, 全文, & EP 387656 A1	1-20
A	JP 5-259083 A (株式会社東芝) 1993. 10. 08, 全文, (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2003-059915 A (東京エレクトロン株式会社) 2003. 02. 28, 全文, (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2002-158218 A (株式会社東芝) 2002. 05. 31, 全文, (ファミリーなし)	1-20
A	JP 10-189488 A (東京エレクトロン株式会社) 1998. 07. 21, 全文, & US 5963834 A	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 06. 2004

国際調査報告の発送日

06. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8916

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立

4 R

8831

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-055804 A (株式会社東芝) 1996. 02. 27, 全文, (ファミリーなし)	1-20
A	JP 11-087248 A (シャープ株式会社) 1999. 03. 30, 全文, (ファミリーなし)	1-20